

Rec'd PCT/PTO 16 DEC 2004

PCT/JP 03/07591

10/518052

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

#2

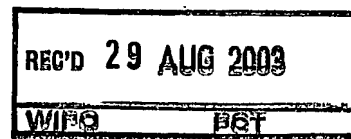
15.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年6月17日

出願番号
Application Number: 特願2002-175445
[ST. 10/C]: [JP 2002-175445]



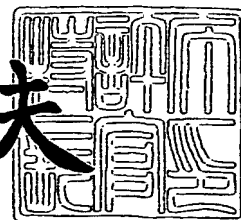
出願人
Applicant(s): ダイキン工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年8月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3065480

【書類名】 特許願

【整理番号】 YK02-1055

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 6/06

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 建元 正祥

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 伊野 忠

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 荒瀬 琢也

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100115820

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 みのり

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006907

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素ポリマー分散体及び含フッ素ポリマー分散体製造方法

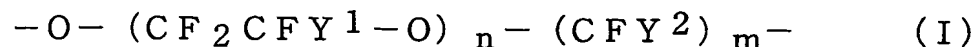
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含フッ素ポリマーからなる微粒子が水系分散媒に分散されてなる含フッ素ポリマー分散体であって、

前記含フッ素ポリマーは、スルホン酸基及び／又はカルボキシル基を有するものである

ことを特徴とする含フッ素ポリマー分散体。

【請求項 2】 スルホン酸基及び／又はカルボキシル基は、下記一般式 (I)



(式中、 Y^1 は、フッ素原子、塩素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。 n は、0～3の整数を表す。 n 個の Y^1 は、同一であってもよいし異なってもよい。 Y^2 は、フッ素原子又は塩素原子を表す。 m は、1～5の整数を表す。 m 個の Y^2 は、同一であってもよいし異なってもよい。) で表されるフルオロエーテル側鎖に結合しているものであり、

前記フルオロエーテル側鎖は、含フッ素ポリマーの主鎖中パーフルオロエチレン単位を構成している炭素原子にエーテル結合しているものである請求項 1 記載の含フッ素ポリマー分散体。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の含フッ素ポリマー分散体を製造するための含フッ素ポリマー分散体製造方法であって、

含フッ素ポリマー前駆体が有する $-SO_2X^1$ (X^1 は、ハロゲン原子、 $-NR^1R^2$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) 及び／又は $-COZ^1$ (Z^1 は、炭素数 1～4 のアルコキシル基又は $-NR^3R^4$ を表し、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) を水系媒体中で加水分解することにより含フッ素ポリマーを得る加水分解工程からなる

ことを特徴とする含フッ素ポリマー分散体製造方法。

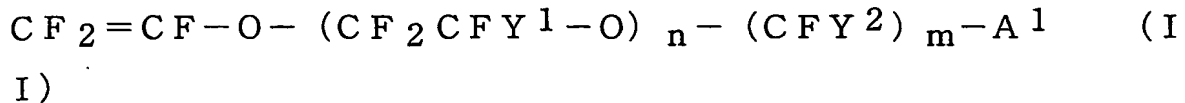
【請求項 4】 水系媒体は、重合反応の水系反応媒体に由来するものであり、

前記重合反応は、含フッ素ポリマー前駆体を得るものである請求項3記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項5】 重合反応は、乳化重合によるものである請求項4記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項6】 含フッ素ポリマー分散体は、水系分散媒が水系媒体に由来するものである請求項3、4又は5記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項7】 含フッ素ポリマー前駆体は、下記一般式(I I)



(式中、 Y^1 は、フッ素原子、塩素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。 n は、0～3の整数を表す。 n 個の Y^1 は、同一であってもよいし異なってもよい。 Y^2 は、フッ素原子又は塩素原子を表す。 m は、1～5の整数を表す。 m 個の Y^2 は、同一であってもよいし異なってもよい。 A^1 は、 $-\text{SO}_2\text{X}$ 又は $-\text{COZ}^1$ を表す。 X は、ハロゲン原子、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{OM}^1$ 又は $-\text{OM}^2$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表し、 M^1 は、アルカリ金属又は $\text{NR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$ を表し、 M^2 は、アルカリ土類金属を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。 Z^1 は、炭素数1～4のアルコキシル基又は $-\text{NR}^3\text{R}^4$ を表し、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。)で表されるフルオロビニルエーテル誘導体を重合して得られるものである請求項3、4、5又は6記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項8】 含フッ素ポリマー前駆体は、フルオロビニルエーテル誘導体と含フッ素エチレン性単量体とを重合して得られた2元以上の共重合体である請求項7記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項9】 Y^1 は、トリフルオロメチル基であり、 Y^2 は、フッ素原子であり、 n は、0又は1であり、 m は、2である請求項7又は8記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 10】 更に、重合反応を行う重合反応工程からなるものであり、前記重合反応は、含フッ素ポリマー前駆体を得るものであり、前記重合反応工程及び加水分解工程を経て含フッ素ポリマー分散体を製造することを水系で行い、前記含フッ素ポリマー前駆体及び含フッ素ポリマーを乾燥させることなく前記含フッ素ポリマー分散体を製造するものである請求項 3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 11】 重合反応は、ヨウ素移動重合により行うものである請求項 10 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 12】 加水分解工程は、アルカリ及び酸をこの順序で用いて加水分解及び中和することからなるものであって、含フッ素ポリマー前駆体は、 $-SO_2X^1$ (X^1 は、ハロゲン原子、 $-NR^1R^2$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) 及び/又は $-COZ^1$ (Z^1 は、炭素数 1～4 のアルコキシル基又は $-NR^3R^4$ を表し、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) を有するものである請求項 3、4、5、6、7、8、9、10 又は 11 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 13】 加水分解工程は、含フッ素ポリマー前駆体 (P) をアルカリを用いて処理するアルカリ処理工程からなるものであり、前記含フッ素ポリマー前駆体 (P) は、 $-SO_2X^1$ (X^1 は、ハロゲン原子、 $-NR^1R^2$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) 及び/又は $-COZ^1$ (Z^1 は、炭素数 1～4 のアルコキシル基又は $-NR^3R^4$ を表し、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) を有するものである請求項 3、4、5、6、7、8、9、10 又は 11 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 14】 加水分解工程は、アルカリ処理工程ののち、更に、酸を用いて中和処理する工程からなるものである請求項 13 記載の含フッ素ポリマー分散体

製造方法。

【請求項 15】 加水分解工程は、アルカリ処理工程ののち、更に、低分子物質を除去する工程からなるものである請求項 13 又は 14 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法であって、

前記低分子物質は、重合反応工程で残存するモノマー、重合開始剤残基、不要な低分子量の重合体、又は、含フッ素ポリマー前駆体 (P) をアルカリを用いて処理することにより生じたものである含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 16】 低分子物質を除去する工程は、限外濾過法を用いるものである請求項 15 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 17】 含フッ素ポリマー前駆体 (P) は、 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ を有するものである請求項 13、14、15 又は 16 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 18】 加水分解工程は、含フッ素モノマー (Pm) と含フッ素モノマー (Qm) とを共存させて重合することにより含フッ素ポリマー前駆体を得る重合反応工程、アルカリを用いて処理するアルカリ処理工程、及び、酸を用いて中和処理する工程をこの順序に行うことからなるものであり、

前記含フッ素モノマー (Pm) は、 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ (X^1 は、ハロゲン原子又は $-\text{NR}^1\text{R}^2$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) 及び/又は $-\text{COZ}^1$ (Z^1 は、炭素数 1~4 のアルコキシル基又は $-\text{NR}^3\text{R}^4$ を表し、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) を有するものであり、

前記含フッ素モノマー (Qm) は、 $-\text{SO}_2\text{X}^2$ (X^2 は、 $-\text{OM}^1$ 又は $-\text{OM}^2_{1/2}$ を表し、 M^1 は、アルカリ金属又は $\text{NR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$ を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数 1~4 のアルキル基を表し、 M^2 は、アルカリ土類金属を表す。) 及び/又は $-\text{COOZ}^2$ (Z^2 は、 M^3 又は $\text{M}^4_{1/2}$ を表し、 M^3 は、アルカリ金属又は $\text{NR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ を表し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数 1~4 のアルキル基を表し、 M^4 は、アルカリ土類金属

を表す。)を有するものである請求10、11又は12記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項19】 加水分解工程は、含フッ素モノマー (Q_m) からなるポリマーと、含フッ素モノマー (P_m) とを共存させて重合することにより含フッ素ポリマー前駆体を得る重合反応工程、アルカリを用いて処理するアルカリ処理工程、及び、酸を用いて中和処理する工程をこの順序に行うことからなるものであり、前記含フッ素モノマー (P_m) は、 $-SO_2X^1$ (X^1 は、ハロゲン原子又は $-NR^1R^2$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) 及び/又は $-COZ^1$ (Z^1 は、炭素数1~4のアルコキシル基又は $-NR^3R^4$ を表し、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) を有するものであり、

前記含フッ素モノマー (Q_m) は、 $-SO_2X^2$ (X^2 は、 $-OM^1$ 又は $-OM^2_{1/2}$ を表し、 M^1 は、アルカリ金属又は $NR^5R^6R^7R^8$ を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1~4のアルキル基を表し、 M^2 は、アルカリ土類金属を表す。) 及び/又は $-COOZ^2$ (Z^2 は、 M^3 又は $M^4_{1/2}$ を表し、 M^3 は、アルカリ金属又は $NR^9R^{10}R^{11}R^{12}$ を表し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1~4のアルキル基を表し、 M^4 は、アルカリ土類金属を表す。) を有するものである請求10、11又は12記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項20】 加水分解工程は、アルカリ処理工程ののち、更に、低分子物質を除去する工程からなるものである請求項18又は19記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法であって、

前記低分子物質は、重合反応工程で残存するモノマー、重合開始剤残基、不要な低分子量の重合体、又は、含フッ素ポリマー前駆体をアルカリを用いて処理することにより生じたものである含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項21】 低分子物質を除去する工程は、限外濾過法を用いるものである請求項18、19又は20記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 22】 含フッ素モノマー (Pm) は、 $-SO_2X^1$ を有するものであり、含フッ素モノマー (Qm) は、 $-SO_2X^2$ を有するものである請求項 18、19、20 又は 21 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 23】 水系媒体は、乳化剤を含有していないものである請求項 18、19、20、21 又は 22 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 24】 更に、含フッ素ポリマー前駆体は、乳化剤を含有していない水系反応媒体中で重合反応を行うことにより得られたものである請求項 23 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 25】 請求項 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23 又は 24 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法により製造されたものであることを特徴とする含フッ素ポリマー分散体。

【請求項 26】 請求項 1、2 又は 25 記載の含フッ素ポリマー分散体と、メタノール、エタノール、プロパノール及びテトラフルオロプロパノールからなる群より選択される少なくとも 1 種のアルコールとからなることを特徴とする薄膜形成用分散体組成物。

【請求項 27】 請求項 1、2 若しくは 25 記載の含フッ素ポリマー分散体又は請求項 26 記載の薄膜形成用分散体組成物を用いてキャスト製膜を行うことにより得られたものであることを特徴とする膜。

【請求項 28】 請求項 1、2 若しくは 25 記載の含フッ素ポリマー分散体又は請求項 26 記載の薄膜形成用分散体組成物を多孔性支持体に含浸させたのち、含フッ素ポリマーの融点以上の温度で加熱することにより得られたものであることを特徴とする膜。

【請求項 29】 含フッ素ポリマーと活性物質とからなる活性物質固定体であって、請求項 1、2 若しくは 25 記載の含フッ素ポリマー分散体又は請求項 26 記載の薄膜形成用分散体組成物と、前記活性物質とからなる液状組成物を基材に塗装することにより得られたものである

ことを特徴とする活性物質固定体。

【請求項 30】 活性物質は、触媒である請求項 29 記載の活性物質固定体。

【請求項 31】 触媒は、白金である請求項 30 記載の活性物質固定体。

【請求項 32】 請求項 30 又は 31 記載の活性物質固定体を有することを特徴とする電解質膜。

【請求項 33】 請求項 32 記載の電解質膜を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素ポリマー分散体及び上記含フッ素ポリマー分散体製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

スルホン酸基やカルボキシル基を有するフルオロポリマーは、主に食塩電解等に利用されるイオン交換膜に用いる目的で開発が開始された。このような膜状成形体は、従来、 $-SO_2F$ を有するフルオロポリマーを押出成形等により成形したのち、加水分解することにより製造していた。

【0003】

スルホン酸基等を有するフルオロポリマーは、近年、食塩電解用イオン交換膜のほかにも、燃料電池、化学センサー等の電解質膜等の材料として注目されている。

【0004】

電解質膜等の製造において電解質膜の表面に触媒を固定させる媒体として、特開平 8-236122 号公報には、アルコール類からなる混合溶媒中にスルホン酸基を有するフルオロポリマーを溶解してなる溶液が開示されている。しかしながら、この溶液は、環境上や作業上の問題があり、この点から、スルホン酸基を有するフルオロポリマーの水分散体が求められていた。

【0005】

スルホン酸基を有するフルオロポリマーの水分散体は、また、それ自体を溶液等として用いることができるので、キャスト製膜、含浸等に好適に用いることができ、幅広い用途がある。

【0006】

スルホン酸基を有するフルオロポリマーの水分散体を得る方法としては、 $-SO_2F$ を有するフルオロポリマーを用いて成形した膜状成形体をアルカリ処理、次いで、酸処理に供して $-SO_2F$ をスルホン酸基に変換し、更に、水と低級アルコールとの混合溶媒中又は水中において、高温、高圧で処理して溶解させる方法が用いられている。

【0007】

しかしながら、この方法は、重合により液状で得られたフルオロポリマーを一旦膜状成形体にしてから再度液状にする点で、効率的でなく、また、高温、高圧での処理が必要である点で、相応する反応装置とエネルギーとを要するという問題があった。

【0008】

膜状成形体を得るために用いられていた $-SO_2F$ を有するフルオロポリマーは、従来、膜状成形体の製法である押出成形等に用いるペレットにするため、主として溶液重合により製造していた。

【0009】

フルオロポリマーの水分散体を得る方法として、溶液重合に代えて乳化重合することが考えられる。しかしながら、 $-SO_2F$ を有するフルオロポリマー前駆体を乳化重合により製造すると、 $-SO_2F$ の加水分解が部分的に起こるという問題があった。

【0010】

フルオロポリマーの水分散体を得る方法として、特開 2001-226436 号公報及び特開 2001-226425 号公報には、 $-SO_3Na$ 等を有するフッ素含有単量体を重合に用いることにより、乳化剤を用いることなくスルホン酸塩型のフルオロポリマーを得る方法が開示されている。しかしながら、スルホン酸基を有するフルオロポリマーの水分散体を得る方法は記載されていない。

【0011】

特表 2001-504872 号公報には、スルホン酸基を有するフルオロポリマーの水分散体が開示されているが、 $-\text{SO}_2\text{F}$ を加水分解してスルホン酸基にすることについて、水媒体中で行うことの記載はない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記現状に鑑み、スルホン酸基及び／又はカルボキシル基を有する含フッ素ポリマーを、水系で効率よく製造する方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は、含フッ素ポリマーからなる微粒子が水系分散媒に分散されてなる含フッ素ポリマー分散体であって、上記含フッ素ポリマーは、スルホン酸基及び／又はカルボキシル基を有するものであることを特徴とする含フッ素ポリマー分散体である。

本発明は、上記含フッ素ポリマー分散体を製造するための含フッ素ポリマー分散体製造方法であって、含フッ素ポリマー前駆体が有する $-\text{SO}_2\text{X}^1$ (X^1 は、ハロゲン原子、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) 及び／又は $-\text{COZ}^1$ (Z^1 は、炭素数 1～4 のアルコキシル基又は $-\text{NR}^3\text{R}^4$ を表し、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) を水系媒体中で加水分解することにより含フッ素ポリマーを得る加水分解工程からなる

ことを特徴とする含フッ素ポリマー分散体製造方法である。

【0014】

本発明は、上記含フッ素ポリマー分散体と、メタノール、エタノール、プロパノール及びテトラフルオロプロパノールからなる群より選択される少なくとも 1 種のアルコールとからなることを特徴とする薄膜形成用分散体組成物も含む。

本発明は、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記薄膜形成用分散体組成物を用いてキャスト製膜を行うことにより得られたものであることを特徴とする膜にも関

する。

本発明は、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記薄膜形成用分散体組成物を多孔性支持体に含浸させたのち、含フッ素ポリマーの融点以上の温度で加熱することにより得られたものであることを特徴とする膜にも関する。

【0015】

本発明は、含フッ素ポリマーと活性物質とからなる活性物質固定体であって、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記薄膜形成用分散体組成物と、上記活性物質とからなる液状組成物を基材に塗装することにより得られたものであることを特徴とする活性物質固定体にも関する。

本発明は、上記活性物質固定体を有することを特徴とする電解質膜にも関する。

本発明は、上記電解質膜を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池にも関する。

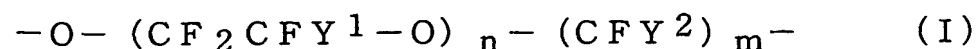
以下に、本発明を詳細に説明する。

【0016】

本発明の含フッ素ポリマー分散体は、含フッ素ポリマーからなる微粒子が水系分散媒に分散されてなるものである。上記含フッ素ポリマー分散体は、上記含フッ素ポリマーからなる微粒子と、上記水系分散媒とからなる。上記含フッ素ポリマー分散体は、上記含フッ素ポリマーからなる微粒子を分散質として有し、上記水系分散媒を分散媒として有するものである。本明細書において、上記「水系分散媒」は、含フッ素ポリマー分散体の分散媒であって、水を主体としてなるものである。上記水系分散媒としては、水からなるものであれば、水とともに更に水溶性有機溶剤からなるものであってもよいが、水溶性有機溶剤は含まないものであることが好ましい。上記水系分散媒は、水系の分散体に通常用いられる界面活性剤、安定剤等の添加剤を有するものであってもよい。

【0017】

上記含フッ素ポリマーは、スルホン酸基及び／又はカルボキシル基を有するものである。上記スルホン酸基及び／又はカルボキシル基は、下記一般式 (I)



(式中、Y¹ は、フッ素原子、塩素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。n

は、0～3の整数を表す。n個の Y^1 は、同一であってもよいし異なってもよい。 Y^2 は、フッ素原子又は塩素原子を表す。mは、1～5の整数を表す。m個の Y^2 は、同一であってもよいし異なってもよい。)で表されるフルオロエーテル側鎖に結合しているものであることが好ましい。上記スルホン酸基及び／又はカルボキシル基は、フルオロエーテル側鎖に上記一般式(I)における $-(CFY^2)_m-$ に隣接するように結合しているものである。

【0018】

上記フルオロエーテル側鎖は、含フッ素ポリマーの主鎖中フルオロエチレン単位を構成している炭素原子にエーテル結合しているものであることが好ましい。本明細書において、上記「フルオロエチレン単位」とは、含フッ素ポリマーの分子構造上の一部分であって、上記含フッ素ポリマーの単量体が有していたパーフルオロビニル基に由来する部分を意味する。上記パーフルオロビニル基は、通常、上記パーフルオロビニル基と上記フルオロエーテル側鎖とが結合してなるフルオロビニルエーテル誘導体由来のものである。上記「エーテル結合している」とは、上記パーフルオロエチレン単位 $[-(CF_2-CF_2)-]$ を構成している炭素原子に結合しているフッ素原子が置換されて上記一般式(I)で表されるフルオロエーテル側鎖が

$-(CF_2-CF_2)-O-(CF_2CFY^1-O)_n-(CFY^2)_m-$
のように2価の酸素原子を介してエーテル結合していることである。

【0019】

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法は、上記含フッ素ポリマー分散体を製造するためのものであり、上記含フッ素ポリマー前駆体が有する $-SO_2X^1$ 及び／又は $-COZ^1$ を水系媒体中で加水分解することにより含フッ素ポリマーを得る加水分解工程からなるものである。本明細書において、上記「含フッ素ポリマー前駆体」とは、上記加水分解工程を経ることにより上記含フッ素ポリマーになる重合体を意味する。

【0020】

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法において、上記含フッ素ポリマー前駆体が $-SO_2X^1$ (X^1 は、ハロゲン原子、 $-NR^1R^2$ を表し、 R^1 及び R^2

は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) 及び/又は $-\text{COZ}^1$ (Z^1 は、炭素数1~4のアルコキシル基又は $-\text{NR}^3\text{R}^4$ を表し、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) を有するものである場合、上記加水分解工程は、上記含フッ素ポリマー前駆体をアルカリを用いて処理するアルカリ処理工程(以下、アルカリ処理工程(A_{alk})ということがある。) からなるものであることが好ましい。上記加水分解工程は、以下、加水分解工程(A)という。上記 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 及び/又は $-\text{COZ}^1$ を有する含フッ素ポリマー前駆体を、以下、含フッ素ポリマー前駆体(P)という。上記含フッ素ポリマー前駆体(P)は、 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ を有するものであることが好ましい。

【0021】

上記 X^1 は、ハロゲン原子、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。上記 X^1 のハロゲン原子としては特に限定されず、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子の何れであってもよいが、好ましくは、フッ素原子、塩素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

【0022】

上記 R^1 及び R^2 のアルカリ金属としては特に限定されず、例えば、 Li 、 Na 、 K 、 Cs 等が挙げられる。上記 R^1 及び R^2 のアルキル基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数1~4のアルキル基等が挙げられる。上記 R^1 及び R^2 のアルキル基は、ハロゲン原子により置換されていてもよい。上記スルホニル含有基は、スルホニル基を有する含フッ素アルキル基であり、例えば、末端に置換基を有していてもよい含フッ素アルキルスルホニル基等が挙げられ、上記含フッ素アルキルスルホニル基としては、例えば、 $-\text{SO}_2\text{R}_f^1\text{Z}^3$ (R_f^1 は、含フッ素アルキレン基を表し、 Z^3 は、有機基を表す。) 等が挙げられる。上記有機基としては、例えば、 $-\text{SO}_2\text{F}$ が挙げられ、上記一般式(I)の A^1 における $-\text{SO}_2\text{X}^1$ は、上記 X^1 が $-\text{NR}^1\text{R}^2$ である場合、 $-\text{SO}_2(\text{NR}^1\text{SO}_2\text{R}_f^1\text{SO}_2)_k\text{NR}^1\text{SO}_2-$ (k は、1以上の整数

を示す。)のように無限につながっていてもよい。

【0023】

上記 Z^1 は、炭素数1～4のアルコキシル基又は $-NR^3R^4$ を表し、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。上記 Z の炭素数1～4のアルコキシル基としては、特に限定されないが、 n -アルコキシル基であることが好ましく、メトキシ基であることがより好ましい。上記 R^3 及び R^4 の水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基としては特に限定されず、上記 R^1 及び R^2 で挙げたものと同様のものが挙げられる。

上記 $-SO_2X^1$ としては $-SO_2F$ であることが好ましく、上記 $-COZ^1$ としては、 $-COOCH_3$ であることが好ましい。

【0024】

上記アルカリ処理工程(A_{alk})を行うことにより、上記含フッ素ポリマー前駆体(P)が有する $-SO_2X^1$ 及び／又は $-COZ^1$ は酸塩型基となる。本明細書において、上記「酸塩型基」とは、塩を形成しているスルホン酸基及び／又はカルボキシル基のことを意味する。上記酸塩型基は、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を形成していることが好ましい。

【0025】

上記加水分解工程(A)は、上記アルカリ処理工程(A_{alk})ののち、更に、酸を用いて処理する工程(以下、酸処理工程(A_{acd})ということがある。)からなるものであることが好ましい。酸処理工程(A_{acd})を行うことにより、上記アルカリ処理工程(A_{alk})を行うことにより得られた酸塩型基は、スルホン酸基及び／又はカルボキシル基になる。

上記加水分解工程(A)における加水分解反応の終点は、アルカリ及び酸の消費がなくなり、 pH が安定することにより検知することができる。

【0026】

上記加水分解工程(A)は、上記アルカリ処理工程(A_{alk})ののち、更に、低分子物質を除去する工程(以下、低分子物質除去工程(A_{rmv})ということがある。)からなるものであることが好ましい。上記低分子物質は、重合反応工

程で残存するモノマー、重合開始剤残基、不要な低分子量の重合体、又は、含フッ素ポリマー前駆体 (P) をアルカリを用いて処理することにより生じたものであり、重合反応に用いた乳化剤残基等が存在する場合、これらも除去することができる。

【0027】

上記低分子物質除去工程 (A_{rmv}) は、限外濾過法を用いるものであることが好ましい。上記限外濾過法は、限外濾過膜を有する限外濾過装置を用いて低分子物質を除去する方法であれば特に限定されず、例えば遠心式限外濾過法、循環式限外濾過法等が挙げられる。上記限外濾過膜及び限外濾過膜を有する限外濾過装置は、除去する低分子物質の分子量、種類、水系媒体の種類、含フッ素ポリマーの分子量、種類等により適宜選択される。上記限外濾過膜を有する限外濾過装置としては、市販のものを好適に使用することができ、研究用としては、例えば Centriprep (アミコン社製)、ミリタン (ミリポア社製) 等が挙げられる。上記限外濾過工程により、また、得られた含フッ素ポリマーの濃縮も行うことができる。

【0028】

上記低分子物質除去工程 (A_{rmv}) は、上記酸処理工程 (A_{acd}) の前に行ってもよいし、上記酸処理工程 (A_{acd}) の後に行ってもよい。

【0029】

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法において、上記含フッ素ポリマー前駆体が、上記 $-SO_2X^1$ 及び／又は $-COZ^1$ を有する含フッ素モノマー (P_m) と $-SO_2X^2$ (X² は、 $-OM^1$ 又は $-OM^2_{1/2}$ を表し、M¹ は、アルカリ金属又は NR⁵R⁶R⁷R⁸ を表し、R⁵、R⁶、R⁷ 及び R⁸ は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数 1～4 のアルキル基を表し、M² は、アルカリ土類金属を表す。) 及び／又は $-COOZ^2$ (Z² は、M³ 又は $M^4_{1/2}$ を表し、M³ は、アルカリ金属又は NR⁹R¹⁰R¹¹R¹² を表し、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数 1～4 のアルキル基を表し、M⁴ は、アルカリ土類金属を表す。) を有する含フッ素モノマー (Q_m) とを共存させて重合することにより得られるものである場合、上

記加水分解工程は、含フッ素ポリマー前駆体を得る重合反応工程、アルカリを用いて処理するアルカリ処理工程（以下、アルカリ処理工程（B_{a l k}）ということがある。）、及び、酸を用いて中和処理する工程（以下、酸処理工程（B_{a c d}）ということがある。）をこの順序に行うことからなるものであることが好ましい。上記加水分解工程は、以下、加水分解工程（B）という。上記含フッ素モノマー（P_m）は、 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ を有するものであり、上記含フッ素モノマー（Q_m）は、 $-\text{SO}_2\text{X}^2$ を有するものであることが好ましい。

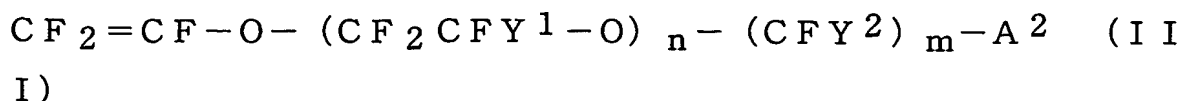
【0030】

上記 X^2 は、 $-\text{OM}^1$ 又は $-\text{OM}^2_{1/2}$ を表し、 M^1 は、アルカリ金属又は $\text{NR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$ を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表し、 M^2 は、アルカリ土類金属を表す。上記炭素数1～4のアルキル基としては、特に限定されず、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の何れであつてもよい。上記アルカリ金属としては特に限定されず、例えば、 Li 、 Na 、 K 、 Cs 等が挙げられる。上記アルカリ土類金属としては特に限定されず、例えば、 Mg 、 Ca 等が挙げられる。

上記 Z^2 は、 M^3 又は $\text{M}^4_{1/2}$ を表し、 M^3 は、アルカリ金属又は $-\text{NR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ を表し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表し、 M^4 は、アルカリ土類金属を表す。上記アルカリ金属、アルカリ土類金属及び炭素数1～4のアルキル基としては特に限定されず、上記 X^2 で挙げたものと同様のものが挙げられる。

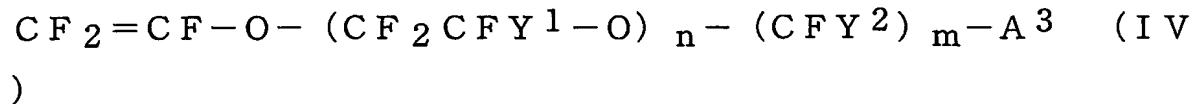
【0031】

上記重合反応工程により得られる含フッ素ポリマー前駆体は、例えば、下記一般式（I I I）



（式中、 Y^1 は、フッ素原子、塩素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。 n は、0～3の整数を表す。 n 個の Y^1 は、同一であつてもよいし異なつていてもよい。 Y^2 は、フッ素原子又は塩素原子を表す。 m は、1～5の整数を表す。 m 個の Y^2 は、同一であつてもよいし異なつていてもよい。 A^2 は、 $-\text{SO}_2\text{X}^1$

及び／又は $-\text{COZ}^1$ を表す。 X^1 は、ハロゲン原子、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。 Z^1 は、炭素数1～4のアルコキシ基又は $-\text{NR}^3\text{R}^4$ を表し、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。)で表される含フッ素モノマー ($\text{Pm}1$) と、下記一般式 (IV)



(式中、 Y^1 、 n 、 Y^2 及び m は、上記のとおり。 A^3 は、 $-\text{SO}_2\text{X}^2$ 及び／又は $-\text{COOZ}^2$ を表し、 X^2 は、 $-\text{OM}^1$ 又は $-\text{OM}^2_{1/2}$ を表し、 M^1 は、アルカリ金属又は $\text{NR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$ を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表し、 M^2 は、アルカリ土類金属を表す。 Z^2 は、 M^3 又は $\text{M}^4_{1/2}$ を表し、 M^3 は、アルカリ金属又は $\text{NR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ を表し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表し、 M^4 は、アルカリ土類金属を表す。)で表される含フッ素モノマー ($\text{Qm}1$) とを共存させて重合することにより得ることができる。上記重合工程により得られる含フッ素ポリマー前駆体は、上記 $-\text{SO}_2\text{X}^2$ 及び／又は $-\text{COOZ}^2$ が親水性であり、上記 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 及び／又は $-\text{COZ}^1$ が疎水性であるので、水系媒体において、上記モノマー (Pm) からなるポリマー鎖をコアとし、上記含フッ素モノマー (Qm) からなるポリマー鎖をシェルとするコア／シェル構造をとることができる。上記重合反応工程において上記含フッ素モノマー (Qm) 及び上記含フッ素モノマー (Qm) からなるポリマー鎖が乳化作用を有するので、従来の乳化重合に通常用いられている乳化剤を添加しなくてもよく、従って後工程で上記乳化剤を除去する必要がなくなる。

【0032】

上記アルカリ処理工程 (Balk) を行うことにより、上記含フッ素モノマー (Pm) からなるポリマー鎖が有する $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 及び／又は $-\text{COZ}^1$ が酸塩型基となり、次いで、上記酸処理工程 (Bacd) を行うことにより、上記酸塩型

基がスルホン酸基及び／又はカルボキシル基となり、上記含フッ素モノマー (Q_m) からなるポリマー鎖が有する $-SO_2X^2$ 及び／又は $-COOZ^2$ がスルホン酸基及び／又はカルボキシル基となる。

上記加水分解反応 (B) における加水分解反応の終点は、アルカリ及び酸の消費がなくなり、pH が安定することにより検知することができる。

【0033】

加水分解工程 (B) において、上記含フッ素ポリマー前駆体は、例えば、上記含フッ素モノマー (Q_m) を重合することにより得られた含フッ素モノマー (Q_m) からなるポリマーと、上記含フッ素モノマー (P_m) とを共存させて重合させることにより得られたシード重合体でもよい。上記シード重合体は、上述した含フッ素モノマー (Q_m) 及び上記含フッ素モノマー (P_m) からなるポリマー鎖と同様に乳化作用を有するので、従来の乳化重合に通常用いられている乳化剤を添加しなくてもよく、従って後工程で上記乳化剤を除去する必要がなくなる。

【0034】

上記加水分解工程 (B) は、アルカリ処理工程 (B_{alk}) ののち、更に、低分子物質を除去する工程 (以下、低分子物質除去工程 (B_{rmv}) ということがある。) からなるものであることが好ましい。上記低分子物質は、重合反応工程で残存するモノマー、重合開始剤残基、不要な低分子量の重合体、又は、含フッ素ポリマー前駆体をアルカリを用いて処理することにより生じたものであり、低分子物質除去工程 (A_{rmv}) で上述したもの等が挙げられ、低分子物質除去工程 (A_{rmv}) と同様に他の低分子物質を除去することもできる。

【0035】

上記低分子物質除去工程 (B_{rmv}) は、上述の低分子物質除去工程 (A_{rmv}) と同様の方法で行うことができ、上述の低分子物質除去工程 (A_{rmv}) における限外濾過法と同様の限外濾過法を用いるものであることが好ましい。

【0036】

上記低分子物質除去工程 (B_{rmv}) は、上記酸処理工程 (B_{acd}) の前に行ってもよいし、上記酸処理工程 (B_{acd}) の後に行ってもよい。

【0037】

含フッ素ポリマー前駆体が $-\text{SO}_2\text{X}^1$ (X^1 は、ハロゲン原子、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。)を有するものである場合、通常、酸の添加により凝析しやすく不安定であるが、本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法は、アルカリを添加するものであるので、急激にアルカリを添加しなければ上記含フッ素ポリマー前駆体は凝析することなく安定に水系媒体中に分散した状態を保つことができ、 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ を定量的にスルホン酸塩型基に変換することができる。

【0038】

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法は、含フッ素ポリマー分散体を製造するためのものであり、含フッ素ポリマー前駆体が有する $-\text{SO}_2\text{X}$ 及び／又は $-\text{COZ}^1$ を水系媒体中で加水分解することにより含フッ素ポリマーを得る加水分解工程からなるものである。本明細書において、上記「含フッ素ポリマー前駆体」とは、上記加水分解工程を経ることにより上記含フッ素ポリマーになる重合体を意味する。

【0039】

上記 X は、ハロゲン原子、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{OM}^1$ 又は $-\text{OM}^2_{1/2}$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表し、 M^1 は、アルカリ金属又は $\text{NR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$ を表し、 M^2 は、アルカリ土類金属を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。上記 X のハロゲン原子としては上述した X^1 で挙げたものと同様のものが挙げられる。上記アルカリ金属、上記アルカリ土類金属、アルキル基及びスルホニル含有基としても、上述したものと同様のものが挙げられる。

上記 $-\text{SO}_2\text{X}$ としては $-\text{SO}_2\text{F}$ であることが好ましく、上記 $-\text{COZ}^1$ としては、 $-\text{COOCH}_3$ であることが好ましい。

【0040】

上記加水分解工程を経ることにより、上記含フッ素ポリマー前駆体が有する $-\text{SO}_2\text{X}$ 及び／又は $-\text{COZ}^1$ は、 X 及び／又は Z^1 の種類により、酸塩型基を経

るか又は酸塩型基を経ることなく、 $-\text{SO}_3^-$ 及び／又は $-\text{COO}^-$ となる。上記加水分解工程は、アルカリ及び中和のために酸を用いて行うものであってもよい。

【0041】

含フッ素ポリマー前駆体が $-\text{SO}_2\text{X}^1$ (X^1 は、ハロゲン原子、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。)及び／又は $-\text{COZ}^1$ (Z^1 は、炭素数1～4のアルコキシル基又は $-\text{NR}^3\text{R}^4$ を表し、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。)を有するものである場合、アルカリ及び中和のために酸をこの順序で用いて加水分解を行うことができる。アルカリを用いて処理することにより、含フッ素ポリマー前駆体が有する $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 及び／又は $-\text{COZ}^1$ は酸塩型基となり、次いで、酸を用いて処理することにより、上記酸塩型基はスルホン酸基及び／又はカルボキシル基にすることができる。

【0042】

上記加水分解工程で用いるアルカリとしては特に限定されず、通常、加水分解に用いることがあるアルカリであればよく、例えばアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物等が挙げられ、このような水酸化物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。上記アルカリは、水酸化カリウムであることが好ましい。上記アルカリとして水酸化ナトリウムは、例えば含フッ素ポリマー前駆体が $-\text{SO}_2\text{F}$ を有する場合に用いると、加水分解により生成するフッ化ナトリウムが水に難溶であるので沈殿が発生し、加水分解反応速度が低下して高濃度のアルカリを用いて加水分解を行うことが困難になることがあるので、水酸化カリウムであることが好ましい。

【0043】

上記加水分解工程で用いる酸としては、特に限定されず、通常、加水分解に用いる酸であればよく、例えば鉍酸等が挙げられ、鉍酸としては、例えば塩酸、硫酸等が挙げられる。

【0044】

上記加水分解工程で用いるアルカリ及び酸は、上述の加水分解工程（A）及び加水分解工程（B）においても同様のものを用いることができる。

【0045】

上記加水分解工程は、水系媒体中で行うものである。本明細書において、上記「水系媒体」とは、上記加水分解工程において、加水分解をその中で行わせる媒体であって、水からなるものを意味する。上記加水分解は、水系媒体と、含フッ素ポリマー前駆体とからなる水系の分散体において行われる。この加水分解が行われる水系の分散体は、水系媒体を分散媒とするものであって、上記加水分解の開始前において少なくとも上記含フッ素ポリマー前駆体からなる微粒子を分散質とし、また、上記加水分解工程の終了後において少なくとも上記含フッ素ポリマーからなる微粒子を分散質とするものである。上記水系媒体は、水からなるものであれば、水とともに水溶性有機溶剤からなるものであってもよいが、水溶性有機溶剤は有しないものであることが好ましい。

【0046】

上記水系媒体は、後述する重合反応の水系反応媒体に由来するものであってよい。上記重合反応は、上記含フッ素ポリマー前駆体を得るためのものである。本発明において、含フッ素ポリマー前駆体を得るものである重合反応を、重合反応工程ということがある。上記含フッ素ポリマー前駆体を得るための重合反応は、後述するように、乳化重合であることが好ましい。上記重合反応は、乳化重合である場合、水系反応媒体中で行うものである。本明細書において、上記「水系反応媒体」とは、その中で重合反応を行わせる媒体であって、水からなるものを意味する。上記重合反応は、上記水系反応媒体中で行わせるものである場合、上記水系反応媒体と、上記重合反応により生成してくる含フッ素ポリマー前駆体からなる微粒子とからなる水系の分散体において行われるものである。上記重合反応が行われる水系の分散体は、上記水系反応媒体を分散媒とし、上記含フッ素ポリマー前駆体からなる微粒子を分散質とするものである。上記水系反応媒体は、水からなるものであれば、水とともに水溶性有機溶剤からなるものであってもよいが、水溶性有機溶剤は有しないものであることが好ましい。上記水系反応媒体は、水系の分散体に通常用いられる界面活性剤、安定剤、後述の既存乳化剤、乳化作

用剤等の添加剤を含むものであってもよい。上記水系反応媒体は、上述の水系媒体が上記水系反応媒体に由来するものである場合、上記重合反応工程の後、そのまま上記加水分解工程における水系媒体として加水分解反応を行わせることができる。

【0047】

上記加水分解工程における水系媒体は、上記加水分解工程の後、そのまま上述の含フッ素ポリマー分散体の水系分散媒にすることができる。この場合、上記含フッ素ポリマーは、水系分散媒が、上記水系媒体に由来するものである。

【0048】

上記水系媒体は、上記加水分解が行われる水系の分散体の分散媒であり、上記水系分散媒は、上記加水分解を行う加水分解工程を経て得られる含フッ素ポリマー分散体の分散媒であり、上記水系反応媒体は、上記重合反応が行われる水系の分散体の分散媒である点で、上記水系媒体、上記水系分散媒及び上記水系反応分散媒は、概念上異なるものである。

【0049】

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法は、上記加水分解工程と、後述のように、更に上記重合反応工程とからなるものである場合、上記重合反応工程及び上記加水分解工程を経て含フッ素ポリマー分散体を製造することを水系で行うことができる。上記「水系で」とは、水からなる媒体中であることを意味する。本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法は、上記重合反応工程及び上記重合反応工程終了時から上記加水分解工程を経て含フッ素ポリマー分散体を製造するまでを通して、水からなる媒体中で行うことができる。本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法は、この水からなる媒体として、上述のように、上記重合反応工程における重合反応が乳化重合である場合、水系反応媒体を用いることができ、この水系反応媒体を重合反応工程の終了後引き続いて加水分解工程の水系媒体として用いることができ、この水系媒体を上記加水分解工程の終了後引き続いて含フッ素ポリマー分散体の水系分散媒とすることができるものである。

【0050】

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法は、上述のように上記重合反応工程及

び上記加水分解工程を経て含フッ素ポリマー分散体を製造することを水系で行う場合、上記含フッ素ポリマー前駆体及び含フッ素ポリマーを乾燥させることなく上記含フッ素ポリマー分散体を製造することができる。上記「含フッ素ポリマー前駆体及び含フッ素ポリマーを乾燥させることなく」とは、含フッ素ポリマー前駆体及び含フッ素ポリマーが上記水系媒体中に存在していることを意味する。含フッ素ポリマー前駆体及び含フッ素ポリマーが上記水系媒体中に存在している場合、上述の $-SO_2X$ におけるXの種類及び／又は $-COZ^1$ における Z^1 の種類により上記含フッ素ポリマー前駆体から加水分解工程を経て含フッ素ポリマーが得られるまでに生成することがある上述の酸塩型基を有する中間体は、上記水系媒体中で生成し、スルホン酸基及び／又はカルボキシル基を有する含フッ素ポリマーに変換されるまで上記水系媒体中に存在することとなる。

【0051】

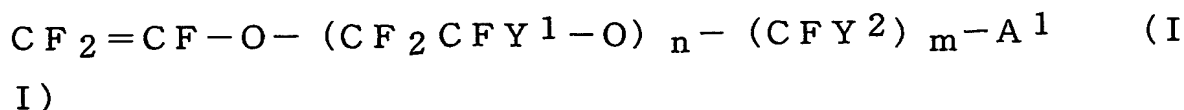
上記加水分解工程における反応温度としては、特に限定されず、室温であってもよいが、反応速度の点から、 $40\sim 80^\circ\text{C}$ の温度で行うことが好ましい。上記加水分解を行う際の含フッ素ポリマー前駆体の濃度は、特に限定されないが、水系媒体の $5\sim 15$ 質量%であると、水系媒体と含フッ素ポリマー前駆体とからなる分散体の粘度が好ましい範囲であり、また、含フッ素ポリマー前駆体の粒子が均一に分布するので、加水分解が円滑に進行する。上記反応温度は、上述の加水分解工程(A)及び加水分解工程(B)についても同様にすることができる。

【0052】

アルカリによる加水分解反応が終了したのち、後述する限外濾過を行うことにより、重合反応工程で残存するモノマー、重合開始剤残基、不要な低分子量の重合体、又は、含フッ素ポリマー前駆体をアルカリを用いて処理することにより生じたものを除去することができ、重合反応後の乳化剤等が存在する場合、これらも除去することができる。

【0053】

上記含フッ素ポリマー前駆体は、下記一般式(I I)



(式中、 Y^1 は、フッ素原子、塩素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。 n は、0～3の整数を表す。 n 個の Y^1 は、同一であってもよいし異なってもよい。 Y^2 は、フッ素原子又は塩素原子を表す。 m は、1～5の整数を表す。 m 個の Y^2 は、同一であってもよいし異なってもよい。 A^1 は、 $-SO_2X$ 又は $-COZ^1$ を表す。 X は、ハロゲン原子、 $-NR^1R^2$ 、 $-OM^1$ 又は $-OM^2$ $_1/2$ を表し、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表し、 M^1 は、アルカリ金属又は $NR^5R^6R^7R^8$ を表し、 M^2 は、アルカリ土類金属を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。 Z^1 は、炭素数1～4のアルコキシル基又は $-NR^3R^4$ を表し、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を表す。) で表されるフルオロビニルエーテル誘導体を重合して得られるものである。

【0054】

上記含フッ素ポリマー前駆体が上記フルオロビニルエーテル誘導体を重合して得られたものである場合、上述した加水分解工程において加水分解される $-SO_2X$ 及び $-COZ^1$ は、上記一般式 (I I) で表されるフルオロビニルエーテル誘導体に由来するものである。

【0055】

上記フルオロビニルエーテル誘導体は、上記一般式 (I I) における n が、0～3の整数を表すものである。上記 n は、0又は1であることが好ましい。上記一般式 (I I) における m は、1～5の整数を表す。上記 m は、2であることが好ましい。

【0056】

上記一般式 (I I) における Y^1 は、フッ素原子、塩素原子又はパーフルオロアルキル基を表し、 n 個の Y^1 は、同一であってもよいし、異なってもよい。上記一般式 (I I) における Y^2 は、フッ素原子又は塩素原子を表し、 m 個の Y^2 は、同一であってもよいし、異なってもよい。上記パーフルオロアルキル基としては特に限定されず、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエ

チル基等が挙げられる。上記一般式 (I I) において、 Y^1 は、トリフルオロメチル基であることが好ましく、 Y^2 は、フッ素原子であることが好ましい。

【0057】

上記一般式 (I I) における X は、上述したものと同一ものが挙げられる。上記 X のハロゲン原子のうちフッ素原子又は塩素原子と、 Y^1 のフッ素原子又は塩素原子と、 Y^2 のフッ素原子又は塩素原子とは、同一であってもよいし、異なってもよい。

上記一般式 (I I) における Z^1 は、上述したものと同一ものが挙げられる。

【0058】

本発明において、上記フルオロビニルエーテル誘導体としては、上記一般式 (I I) における Y^1 は、トリフルオロメチル基であり、 Y^2 は、フッ素原子であり、n は、0 又は 1 であり、m は、2 であるものが好ましい。

【0059】

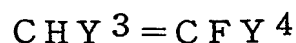
上記含フッ素ポリマー前駆体は、通常、上記フルオロビニルエーテル誘導体と、上記フルオロビニルエーテル誘導体と共重合可能なモノマーとの共重合体であり、上記フルオロビニルエーテル誘導体と含フッ素エチレン性単量体とを重合して得られる 2 元以上の共重合体であることが好ましい。上記含フッ素エチレン性単量体は、ビニル基を有するものであれば特に限定されず、上記フルオロビニルエーテル誘導体とは異なるものである。

【0060】

上記含フッ素エチレン性単量体としては、例えば、下記一般式



(式中、 R_f^1 は、フッ素原子、塩素原子、 $-R_f^2$ 又は $-OR_f^2$ を表し、 R_f^2 は、炭素数 1～9 のエーテル酸素を有していてもよい直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。) で表されるハロエチレン性モノマー、下記一般式



(式中、 Y^3 は、水素原子又はフッ素原子を表し、 Y^4 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、 R_f^3 又は $-OR_f^3$ を表す。 R_f^3 は、炭素数 1～9 のエーテル酸素を有していてもよい直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。) で

表される水素含有フルオロエチレン性単量体等が挙げられる。

【0061】

上記含フッ素エチレン性単量体は、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFC}_1$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f^4$ （式中、 R_f^4 は、炭素数1～9のフルオロアルキル基又は炭素数1～9のフルオロポリエーテル基を表す。）で表されるフルオロビニルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。上記フルオロビニルエーテルは、 R_f^4 の炭素数が1～3のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

【0062】

上記含フッ素エチレン性単量体は、パーハロエチレン性単量体、特にパーフルオロエチレン性単量体であることが好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ であることがより好ましい。上記含フッ素エチレン性単量体としては、1種又は2種以上を用いることができる。

【0063】

上記含フッ素エチレン性単量体以外にも、更に、上記含フッ素ポリマーに種々の機能を付与するために、含フッ素ポリマーとしての基本的な性能を損なわない範囲で、その他の共重合可能な単量体を添加してもよい。上記その他の共重合可能なモノマーとしては特に限定されず、例えば、重合速度の制御、ポリマー組成の制御、弾性率等の機械的物性の制御、架橋サイトの導入等の目的に応じて共重合可能なモノマーのなかから適宜選択され、パーフルオロジビニルエーテル等の不飽和結合を2つ以上有するモノマー、シアノ基を含有するモノマー等が挙げられる。

【0064】

上記含フッ素ポリマー前駆体は、フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率が、10～20モル%であることが好ましい。10モル%未満であると、得られる含フッ素ポリマーの電解質としての性能が低下する場合があります、20モル%を超えると、得られる含フッ素ポリマーを用いて得られる膜の機械的強度が不十分になる場合がある。上記「フルオロビニルエーテル誘導体の含有率」とは、含フッ

素ポリマー前駆体の分子における全単量体単位が由来する単量体のモル数に占める、フルオロビニルエーテル誘導体単位が由来するフルオロビニルエーテル誘導体のモル数の割合である。上記フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率は、赤外吸収スペクトル分析〔IR〕、又は、300℃における溶融NMRを用いて得られる値である。

【0065】

本明細書において、上記「フルオロビニルエーテル誘導体単位」とは、上記含フッ素ポリマー前駆体の分子構造上の一部分であって、フルオロビニルエーテル誘導体に由来する部分を意味する。上記「全単量体単位」は、上記含フッ素ポリマー前駆体の分子構造上、単量体に由来する部分の全てである。上記「全単量体単位が由来する単量体」は、従って、上記含フッ素ポリマー前駆体をなすこととなった単量体全量である。

【0066】

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法は、上述の加水分解工程からなり、更に、重合反応を行う重合反応工程からなるものであり、上記重合反応は、含フッ素ポリマー前駆体を得るためのものである。上記重合反応は、水系反応媒体中で行うものであることが好ましい。

【0067】

上記重合反応は、乳化重合であることが好ましい。上記乳化重合において、乳化させる方法としては、従来の乳化重合に通常用いられている乳化剤（以下、「既存乳化剤」という。）を用いて乳化させる方法であってもよいし、乳化作用を持つものであって、上記既存乳化剤とは異なるもの（以下、「乳化作用剤」という。）を既存乳化剤の代わりに用いて乳化させる方法であってもよいし、既存乳化剤と乳化作用剤との両方を用いて乳化させる方法であってもよい。本明細書において、「乳化重合」とは、上述の水系反応媒体中において、既存乳化剤及び／又は乳化作用剤を用いて行う重合を意味する。

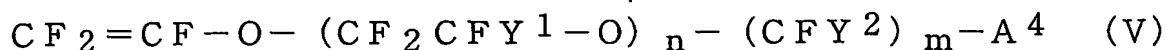
【0068】

上記既存乳化剤としては、従来の乳化重合に通常乳化剤として用いられているものであれば特に限定されず、例えばパーフルオロオクタン酸アンモニウム〔C₇

$\text{F}_{15}\text{COONH}_4$] 等が挙げられる。上記乳化作用剤としては、スルホン酸塩等が挙げられる。上記乳化重合に用いる上記既存乳化剤及び／又は乳化作用剤は、一般に、水系反応媒体の 0.1～10 質量% 使用する。

【0069】

上記乳化作用剤としては、例えば下記一般式 (V)



(式中、 Y^1 は、フッ素原子、塩素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。 n は、0～3 の整数を表す。 n 個の Y^1 は、同一であってもよいし異なってもよい。 Y^2 は、フッ素原子又は塩素原子を表す。 m は、1～5 の整数を表す。 m 個の Y^2 は、同一であってもよいし異なってもよい。 A^4 は、 $-\text{SO}_2\text{X}^2$ 又は $-\text{COOZ}^2$ を表す。 X^2 は、 $-\text{OM}^1$ 又は $-\text{OM}^2_{1/2}$ を表し、 M^1 は、アルカリ金属又は $\text{NR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$ を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数 1～4 のアルキル基を表し、 M^2 は、アルカリ土類金属を表す。 Z^2 は、 M^3 又は $\text{M}^4_{1/2}$ を表し、 M^3 は、アルカリ金属又は $\text{NR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ を表し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数 1～4 のアルキル基を表し、 M^4 は、アルカリ土類金属を表す。) で表される酸塩型フルオロビニルエーテル誘導体等が挙げられる。上記酸塩型フルオロビニルエーテル誘導体を用いた場合、水系反応媒体は既存乳化剤を有さなくても乳化することができるので、乳化重合後に従来のように既存乳化剤を除去する必要がない。上記酸塩型フルオロビニルエーテル誘導体は、乳化重合において乳化作用を有するとともに、エチレン性化合物であるので重合反応における単量体として付加させて、含フッ素ポリマー前駆体の分子構造上の少なくとも一部となるように重合させることができる。上記酸塩型フルオロビニルエーテル誘導体を重合して得られる含フッ素ポリマー前駆体もまた、乳化作用を有することができる。

【0070】

上述した加水分解工程 (B) において、含フッ素モノマー (Qm) は、上記一般式 (V) で表される酸塩基型フルオロビニルエーテル誘導体のうち、上記一般式 (V) における A^4 が $-\text{SO}_2\text{X}^2$ であるものであってもよい。上記含フッ素モ

ノマー (Qm) 及び上記含フッ素モノマー (Qm) からなるポリマー鎖は、乳化剤としての作用を有するものであるもので、水系媒体は既存乳化剤を有しなくてもよい。この場合、通常、上記含フッ素ポリマー前駆体 (Q) は、上述のように既存乳化剤を有していない水系反応媒体中で重合反応を行うことにより得られたものである。

【0071】

上記乳化重合は、既存乳化剤を用いてもよいし、既存乳化剤を用いずに乳化作用剤を用いてもよいが、重合反応後に乳化剤を除去する必要がなく、また、上記酸塩型フルオロビニルエーテル誘導体を用いる場合は、更に、乳化作用を有するものを単量体として用いることができ、効率的である点から、既存乳化剤を用いずに乳化作用剤を用いることが好ましい。上記乳化重合は、重合条件によっては、得られる含フッ素ポリマー前駆体の粒子数が低下して粒子径が大きくなり、上述の低分子物質除去工程において限外濾過膜に負荷がかかる場合があり、また、成膜の際に膜が不均質になる場合があるので、上記乳化重合は、既存乳化剤を用いることが好ましい。

【0072】

上記重合反応は、上記乳化作用剤を用いることができること以外は、通常の方法に従うことができる。

【0073】

上記重合反応は、重合開始剤を用いて行ってもよい。上記重合開始剤としては特に限定されず、通常、フルオロポリマーの重合に用いられているものであればよく、例えば有機過酸化物、無機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。特に、過硫酸アンモニウム [APS] を用いることが好ましい。上記重合開始剤の添加量としては、重合反応に使用する全ての単量体の合計の 0.01～1 質量%であることが好ましい。

【0074】

上記重合反応における水系反応媒体の pH としては、4～7であることが好ましい。pH が上記範囲内であると、重合反応が円滑に進行し、また、重合反応中のフルオロビニルエーテル誘導体及び／又は含フッ素ポリマー前駆体が有する -S

O_2X 並びに／若しくは $-\text{COZ}^1$ の加水分解を最小限に抑えることができる。

【0075】

上記重合反応により得られた含フッ素ポリマー前駆体は、乳化作用剤として上述の一般式(V)で表される酸塩基型フルオロビニルエーテル誘導体を用いた場合、上述の $-\text{SO}_2\text{X}^2$ 及び／又は $-\text{COOZ}^2$ を有することとなる。上記 $-\text{SO}_2\text{X}^2$ は、酸を用いて酸処理を行うことにより、スルホン酸基にすることができ、上記酸処理の方法としては、上述の酸処理工程(A_{a c d})及び酸処理工程(B_{a c d})と同様の方法を用いることができる。上記 $-\text{COOZ}^2$ は、上述の酸処理工程(A_{a c d})及び酸処理工程(B_{a c d})と同様の酸処理を行うことにより、カルボキシル基にすることができると考えられる。

【0076】

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法において、上記重合反応は、ヨウ素化合物の存在下で共重合を行ってブロックポリマーを得る、いわゆるヨウ素移動重合により行うものであってもよい。上記ヨウ素移動重合を行うことにより、上記フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率が比較的低い場合であっても後述する膜の機械的強度が優れたものとなる。

【0077】

上記ヨウ素移動重合に用いるヨウ素化合物としては、例えば1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカン、1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン等のパーフルオロアルキレンジアイオダイド、 $\text{CF}_2=\text{CFI}$ や $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ などの不飽和結合を有するパーフルオロアルケニルアイオダイド、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。なかでも1, 4-ジヨードパーフルオロブタンが好ましい。上記ヨウ素化合物の量は、重合反応に使用する全ての単量体の合計の0.01～1重量%であればよい。

【0078】

上記含フッ素ポリマー分散体製造方法により製造された含フッ素ポリマー分散体もまた、本発明のひとつである。

【0079】

本発明の含フッ素ポリマー分散体は、必要に応じてアルコールを配合して、後述する多孔性支持体中含浸させて成膜したり、キャスト製膜したりして、薄膜形成用途に好適に用いることができる。本発明の含フッ素ポリマー分散体は、また、必要に応じてポリエチレングリコール等を配合して、厚膜を形成する用途に用いることもできる。

【0080】

上記必要に応じて配合するアルコールとしては特に限定されず、通常、薄膜形成のためにポリマー分散体に配合するものであればよく、例えば、炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のフッ素原子により置換されていてもよいアルカノールが挙げられ、上記アルカノールは、炭素数1～3のものが好ましい。このようなアルカノールとしては特に限定されず、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、テトラフルオロプロパノール等が挙げられ、上記テトラフルオロプロパノールとしては、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールが挙げられる。

【0081】

本発明の薄膜形成用分散体組成物は、上記含フッ素ポリマー分散体と、メタノール、エタノール、プロパノール及びテトラフルオロプロパノールからなる群より選択される少なくとも1種のアルコールとからなるものである。上記テトラフルオロプロパノールとしては、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールであることが好ましい。上記アルコールは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0082】

上記アルコールの添加量は、上記含フッ素ポリマー分散体に対して10～80容量%であることが好ましい。アルコールを上記範囲の量で添加することにより、上記薄膜形成用分散体組成物の表面張力を調整することができ、上記薄膜形成用分散体組成物を用いて後述するように膜を形成する場合に、均質な膜を得ること

ができる。

【0083】

上記薄膜形成用分散体組成物は、上記薄膜形成用分散体組成物の成膜性等の特性を損なわない範囲で、上記含フッ素ポリマー分散体及び上記アルコール以外のその他の成分を含有していてもよい。上記その他の成分としては、例えば上記アルコール以外のその他のアルコール、造膜補助剤、後述する活性物質等が挙げられる。

【0084】

上記含フッ素ポリマー分散体又は上記薄膜形成用分散体組成物は、膜の形成に好適に用いることができる。本明細書において、上記「膜」は、いわゆる薄膜を含む膜であり、フィルム、シート等をも含む概念である。上記膜は、例えばキャスト製膜、含浸、コーティング等により得られる膜であってもよく、成膜時に用いる基材、多孔性支持体等は含まない。

【0085】

本発明の膜は、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記薄膜形成用分散体組成物を用いてキャスト製膜を行うことにより得られたものである。上記「キャスト製膜」とは、通常、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記薄膜形成用分散体組成物をガラス等の基材の表面に塗布し、常温下及び／又は加熱下で乾燥し、必要に応じて水中に浸漬して基材の表面から剥離することにより薄膜を得ることをいう。上記乾燥を常温下でのみ行った場合、含フッ素ポリマー分散体又は薄膜形成用分散体組成物を塗布して得られる膜は、水等に容易に溶解することがあるので、少なくとも加熱下で乾燥を行うことが好ましい。なお、本明細書において、「常温下」は、30℃の温度であり、「加熱下」は、含フッ素ポリマーの融点以上の温度であり、通常、200～350℃の温度である。

【0086】

本発明の膜は、また、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記薄膜形成用分散体組成物を多孔性支持体に含浸させたのち、含フッ素ポリマーの融点以上の温度で加熱することにより得られたものである。上記多孔性支持体は、多孔構造を有するものであれば特に限定されず、有機又は無機の方法の何れでもよく、例えばグラ

スウール、セラミック、アルミナ、ポリテトラフルオロエチレン [PTFE] 製多孔フィルム、カーボン、不織布、各種ポリマーからなるもの等が挙げられる。上記含フッ素ポリマーの融点以上の温度とは、通常、200～350℃の温度である。

【0087】

上述したキャスト製膜を行うことにより得られた膜及び多孔性支持体に形成された膜の膜厚としては、5～50 μm であることが好ましい。5 μm 未満であると、膜の機械的強度が不十分であり、50 μm を超えると、例えば後述する固体高分子電解質型燃料電池に用いた場合、燃料電池としての性能が低下することがあるので好ましくない。

【0088】

本発明の活性物質固定体は、含フッ素ポリマーと活性物質とからなるものであって、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記薄膜形成用分散体組成物と、上記活性物質とからなる液状組成物を基材に塗装することにより得られたものである。上記液状組成物を基材に塗装することにより、上記含フッ素ポリマー及び活性物質が基材上に固定される。

【0089】

上記活性物質としては上記活性物質固定体において活性を有し得るものであれば特に限定されず、本発明の活性物質固定体の目的に応じて適宜選択されるが、例えば触媒を好適に用いることができる場合がある。上記触媒としては、特に限定されず、通常電極触媒として使用されるものであればよく、例えば白金、ルテニウム等が挙げられる。

【0090】

上記液状組成物は、少なくとも、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記薄膜形成用分散体組成物と、上記活性物質とからなるものであり、必要に応じてその他の成分を含有していてもよい。上記その他の成分としては、例えば造膜補助剤等が挙げられる。

【0091】

上記基材としては特に限定されず、例えば上述した多孔性支持体、樹脂成形体、

金属板等が挙げられ、燃料電池等に用いられる電解質膜、多孔性カーボン電極等が好ましい。上記電解質膜としては、フルオロポリマーからなるものが好ましく、上記含フッ素ポリマーからなるものであってもよい。

【0092】

上記「液状組成物を基材に塗装する」ことは、上記液状組成物を上記基材に塗布し、必要に応じて乾燥し、通常更に含フッ素ポリマーの融点以上の温度で加熱することよりなる。上記加熱の条件は含フッ素ポリマーと活性物質とを基材上に固定することができるものであれば特に限定されないが、例えば200～350℃で数分間、例えば2～30分間加熱することが好ましい。

【0093】

本発明の電解質膜は、上記活性物質固定体を有するものである。上記電解質膜は、活性物質固定体の性質を妨げない範囲であれば、上記活性物質固定体以外のその他の物質を含むものであってよい。

【0094】

本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、上記電解質膜を有するものである。上記固体高分子電解質型燃料電池は、上記電解質膜を有するものであれば特に限定されず、通常、固体高分子電解質型燃料電池を構成する電極、ガス等の構成成分を含むものであってよい。

【0095】

上述した薄膜形成用組成物、キャスト製膜を行うことにより得られた膜、多孔性支持体上に形成された膜、活性物質固定体、電解質膜又は固体高分子電解質型燃料電池は、何れも、スルホン酸基及び／又はカルボキシル基を有する含フッ素ポリマーを用いてなるものであるが、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを用いてなるものであることが好ましい。

【0096】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

(1) 容積 300 ml のステンレス製攪拌式オートクレーブに、2.4 g の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 及び 20 mg の過硫酸アンモニウム [APS] を純水に溶解した水溶液を入れ、0℃に冷却してテトラフルオロエチレン [TFE] ガスでオートクレーブ内の空間を十分に脱気置換した後真空とした。N₂ ガスで脱気した 20 g の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を注入し、更にヘキサフルオロプロピレン [HFP] ガスを 0.08 MPa まで圧入し、最後に TFE ガスを 0.9 MPa まで圧入して直ちに昇温を開始した。約 10 分後に温度を 60℃に設定したところ、圧力は 1.2 MPa であったが、直ちに圧力降下が始まり、1.5 時間後に 0.7 MPa まで低下した。その後、圧力を 0.7～0.9 MPa に保持しながら重合を継続し、4 時間後に昇温、放圧して重合を停止した。テトラフルオロエチレン [TFE] 及び $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ からなる含フッ素ポリマー前駆体が無色透明の分散体の状態で得られ、未反応の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ は約 4 g であった。分散体中の含フッ素ポリマー前駆体の固形分含量は 16 重量%で、含フッ素ポリマー前駆体中の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 単位の含有率は 16 モル%であった。なお、本明細書において、上記 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 単位の含有率は、含フッ素ポリマー前駆体を酸で凝析、洗浄したのち、赤外吸収スペクトル分析 [IR]、又は、300℃における溶融 NMR を用いて測定した値である。

【0097】

(2) 上記 (1) で得られた含フッ素ポリマー前駆体の分散体 50 ml を純水を用いて 2 倍に希釈し、容積 200 ml のビーカー中で攪拌し、温度を 55℃にして、10 重量%の水酸化カリウム水溶液を滴下しながら pH を 10 以上に保持して、含フッ素ポリマー前駆体が有する $-\text{SO}_2\text{F}$ の加水分解を行った。約 3 時間後に pH の低下がみられなくなったが、加水分解を更に 2 時間継続し、停止した。この間、含フッ素ポリマーの析出は目視により確認されなかった。

【0098】

(3) 上記 (2) で得られた反応液に 1 規定の塩酸を添加して酸による加水分解を行い、Centriprep YM-10 (アミコン社製) を用いて、遠心式限外濾過法により低分子物質の除去及び含フッ素ポリマーの精製濃縮を行った。

得られた含フッ素ポリマー分散体は、含フッ素ポリマー濃度が32重量%であり、安定な $-\text{SO}_3\text{K}$ 及び少量の $-\text{SO}_3\text{Na}$ を有する含フッ素ポリマーを含んでいた。

【0099】

(4) 上記(3)で得られた含フッ素ポリマー分散体に、分散体の容積の半量のエタノール-イソプロパノール等容混合液を添加して薄膜形成用分散体組成物を得た。得られた薄膜形成用分散体組成物の粘度は約 $0.08\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。上記薄膜形成用分散体組成物をガラス板上に塗布後、室温で乾燥して無色透明の膜を得た。得られた膜を 300°C で10分間熱処理して固定し、純水中に浸漬してガラス板から薄膜を剥離した。得られた薄膜は、膜厚 $5\sim 10\mu\text{m}$ であった。なお、上記粘度はB型粘度計を用いて、 25°C で測定して得られた値である。

【0100】

実施例2

上記実施例1の(1)において、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ の代りにパーフルオロオクタン酸アンモニウム $[\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4]$ を乳化剤として水の2重量%添加し、ヘキサフルオロプロピレン $[\text{HFP}]$ ガスを圧入しないこと以外は実施例1の(1)と同様の方法で、含フッ素ポリマー前駆体を分散体の状態で得た。得られた分散体は無色透明で、分散体中の含フッ素ポリマー前駆体の固形分含量は18重量%、含フッ素ポリマー前駆体の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 単位の含有率は16.5モル%であった。

【0101】

得られた含フッ素ポリマー前駆体の分散体は、上記実施例1の(2)、(3)及び(4)と同様の方法で処理して含フッ素ポリマー前駆体が有する $-\text{SO}_2\text{F}$ を $-\text{SO}_3\text{K}$ に変換することが可能であり、また、塗膜を形成することも可能であった。

【0102】

実施例3

上記実施例1の(1)において、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ を使用しないこと以外は実施例1の(1)と同様の方法で、含フッ素ポリマー前駆体を

分散体の状態で得た。得られた分散体は、含フッ素ポリマー前駆体の凝析が多少起こり、また、含フッ素ポリマー前駆体の粒子径が大きいので、不透明であった。

【0103】

得られた分散体に対して、上記実施例1の(2)と同様の方法でアルカリによる加水分解を行ったところ、反応初期に含フッ素ポリマーの粒子が凝析したが、加水分解反応は完了した。

【0104】

上記加水分解後の反応液に対して、上記実施例1の(3)と同様の方法で遠心式限外濾過法により限外濾過を行ったところ、粒子径が大きいので含フッ素ポリマーが沈降分離したが、純水中で攪拌すると含フッ素ポリマーを再分散することが可能であった。

【0105】

上記実施例1の(4)と同様の方法で、精製後の含フッ素ポリマー分散体からなる薄膜形成用分散体組成物をガラス板上に塗布して室温で乾燥したところ、膜が不均質であるので、乳白色であった。しかしながら、膜を300℃に加熱すると無色透明となり、薄膜を得ることが可能であった。

【0106】

実施例4

実施例1の(1)において、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン [$\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$] 100mgを $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ と共に添加する以外は実施例1の(1)と同様の方法で、透明な分散体を得た。次いで、 N_2 ガスをパージしながら40℃で30分間減圧脱気処理にかけることにより残存 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を除去した後、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ ガスを0.6MPaまで圧入し、更に $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ガスを1MPaまで圧入した。60℃に昇温したところ直ちに圧力降下が始まった。 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ガスを供給して圧力を0.9~1.0MPaに保持しながら重合を1.5時間継続した後、放圧して重合反応を停止して、無色透明の含フッ素ポリマー前駆体の分散体を得た。

【0107】

得られた含フッ素ポリマー前駆体の分散体は、上記実施例 1 の (2)、(3) 及び (4) と同様の方法で処理して含フッ素ポリマー分散体及び塗膜を得ることが可能であった。

【0108】

以上のことから、乳化剤の作用を有する単量体又は乳化剤の何れも含有しない水系反応媒体中の重合反応により得られた含フッ素ポリマー前駆体を用いて製造した実施例 3 の含フッ素ポリマー分散体及びは、分散体の状態で得ることができ、成膜することが可能であった。乳化剤の作用を有する単量体又は乳化剤を含有する水系反応媒体中の重合反応により得られた含フッ素ポリマー前駆体を用いて製造した実施例 1 又は 2 の含フッ素ポリマー分散体は、分散性、成膜性等がより良好であった。ヨウ素移動重合を用いて得られた含フッ素ポリマー前駆体を用いて製造した実施例 4 の含フッ素ポリマー分散体は、分散性、成膜性等に問題はなかった。

【0109】

【発明の効果】

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法は、上述の構成を有するので、含フッ素ポリマー分散体を重合及び加水分解を経てスルホン酸型含フッ素ポリマーを得るまで水系で製造することができる。得られる含フッ素ポリマーは、特に固体高分子電解質型燃料電池の電解膜に好適に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スルホン酸基及び／又はカルボキシル基を有する含フッ素ポリマーを、水系で効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 含フッ素ポリマーからなる微粒子が水系分散媒に分散されてなる含フッ素ポリマー分散体であって、上記含フッ素ポリマーは、スルホン酸基及び／又はカルボキシル基を有するものであることを特徴とする含フッ素ポリマー分散体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-175445
受付番号	50200874687
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 6月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月17日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 1 7 5 4 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社